

PCT/JP 2004/013574

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.09.2004

JP 04/13574

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 9月11日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-320436
[ST. 10/C]: [JP 2003-320436]

REC'D 28 OCT 2004

WIPO

PCT

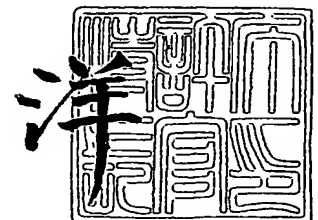
出 願 人
Applicant(s): 太陽化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 TK-15-006
【提出日】 平成15年 9月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09K 3/00
A23L 1/00
A61K 7/00

【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内
【氏名】 北畑 幸一

【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内
【氏名】 寺本 華奈江

【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内
【氏名】 柳 正明

【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内
【氏名】 南部 宏暢

【特許出願人】
【識別番号】 000204181
【氏名又は名称】 太陽化学株式会社

【代理人】
【識別番号】 100095832
【弁理士】
【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 050739
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9200385

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

平均細孔径が 0.8 ～ 20 nm の細孔を有する、二酸化珪素を含む多孔質物質にメントールが担持されてなるメントール担持多孔質体。

【請求項 2】

さらに、乳化剤を含有してなる請求項 1 記載のメントール担持多孔質体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載のメントール担持多孔質体を含有したメントール含有組成物。

【請求項 4】

メントール含有組成物が、飲食品、医薬、化粧品、嗜好品及びトイレタリー製品からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 3 記載のメントール含有組成物。

【請求項 5】

飲食品がガムである請求項 4 記載のメントール含有組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】メントール担持多孔質体

【技術分野】

【0001】

本発明は、清涼感・冷涼感の強さ及び持続性に優れたメントール担持多孔質体及び該多孔質体を含むメントール含有組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

メントールは、清涼感・冷涼感を有するため、各種飲食品、医薬、化粧品、嗜好品、トイレットリー製品等に使用されている。しかしながら、メントールは昇華性及び揮発性を有するために、製品の保存中の温度変化等により揮散し、含量が減少することがある。また、メントールが揮散した後、容器内で再結晶化することもあり、その結晶が針状結晶であるため、蜘蛛の巣状に見えると製品の価値を落とすことになる。

【0003】

特に、ガム等の食品において、メントールの清涼感・冷涼感の強さを強調し、かつ清涼感・冷涼感の残余感の良好な食品を製造することは、消費者の要求にこたえる意味で商品価値を向上させるものである。

【0004】

ガムは咀嚼による物理的な圧縮と唾液による糖質の溶解により香味を発現するが、噛み続けるうちに徐々に呈味力が弱くなり数分後には香味を初め甘味、酸味、清涼感等が低下してしまう。そこで、ガムの噛み始めにおいてメントールの清涼感・冷涼感を強調したガムを製造するために、通常、メントールの添加量を増加する手段が採られている。

【0005】

しかしながら、メントールの添加量を増加しても、前記のように、保存中に含量が減少したり、メントールがガムの組織中に吸着されてしまい口中での揮散が乏しくなったり、噛み始めにほぼ全量が溶出揮散してしまったりして、持続性に欠けるという欠点がある。

【0006】

そこで、メントール等の香気成分の昇華・揮発を抑制する方法として、香気成分を、香気成分の昇華及び／又は揮発温度よりも高沸点の油脂又は溶媒と混合する方法（例えば、特許文献1参照）が知られている。また、清涼感・冷涼感を持続させるために、メントール等の清涼剤をシクロデキストリン誘導体で包接した化粧品（例えば、特許文献2参照）や、メントールにジオキソラン-2-酢酸誘導体を配合する方法（例えば、特許文献3参照）、メントールにティーツリー精油を配合する方法（例えば、特許文献4参照）、メントール等の冷感物質にバニリルブチルエーテルを配合する方法（例えば、特許文献5参照）、メントールにN-置換-p-メンタンカルボキシアミドを配合する方法（例えば、特許文献6参照）等が提案されている。

【0007】

しかしながら、清涼感・冷涼感を長時間持続させようとする課題は、ある程度改良されているものの、その効果は必ずしも十分に満足されるものではない。

【特許文献1】特開平11-50084号公報（請求項1、2）

【特許文献2】特開平6-329528号公報（請求項1、2）

【特許文献3】特開平7-228887号公報（請求項1）

【特許文献4】特開平9-263786号公報（請求項1）

【特許文献5】特開2000-44924号公報（請求項1）

【特許文献6】特開平3-53849号公報（請求項1）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、清涼感・冷涼感の強さ及び持続性に優れたメントール担持多孔質体及び該多孔質体を含むメントール含有組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち、本発明は、平均細孔径が0.8～20 nmの細孔を有する、二酸化珪素を含む多孔質物質にメントールが担持されてなるメントール担持多孔質体、及び該メントール担持多孔質体を含むメントール含有組成物に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、清涼感・冷涼感の強さ及び持続性に優れたメントール担持多孔質体、及び該メントール担持多孔質体を含むメントール含有組成物を提供することができる。本発明のメントール担持多孔質体は、メントールの吸着性に優れ、外部からの物理・化学的刺激により緩やかな脱着性を示す特徴をもっているため、メントールの清涼感・冷涼感を持続することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のメントール担持多孔質体は、平均細孔径が特定の範囲にある細孔を有する、二酸化珪素を含む多孔質物質（以下、単に「多孔質物質」という）にメントールが担持されてなるものである。

【0012】

本発明において、メントールとはメントール及び／又はメントール含有精油であれば、特に限定されず、天然メントール、合成メントール、ハッカ油、ペパーミント油、スเปアミント油等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0013】

本発明における二酸化珪素を含む多孔質物質（以下、単に「多孔質物質」という）における細孔の平均細孔径は、0.8 nm未満であると、多孔質物質へのメントールの吸着量が十分でなく、20 nmを超えると、多孔質物質へのメントールの吸着の持続性が十分でない。従って、上記観点から、本発明における細孔の平均細孔径は、0.8～20 nmであり、好ましくは0.8～10 nmである。

【0014】

多孔質物質の細孔は、特に限定されないが、六方構造を形成していることが好ましい。なお、細孔の形状は、X線回折等により確認することができる。

【0015】

多孔質物質の細孔容積は、多孔質物質へのメントールの吸着量の観点から、0.1 cm³ / g 以上 3.0 cm³ / g 未満が好ましく、0.2 cm³ / g 以上 2.0 cm³ / g 未満がより好ましい。

【0016】

多孔質物質の比表面積は、多孔質物質へのメントールの吸着量の観点から、400 m² / g 以上 1500 m² / g 未満が好ましく、600 m² / g 以上 1500 m² / g 未満がより好ましい。

【0017】

本発明における多孔質物質の平均細孔径、細孔容積及び比表面積は公知のBET法による窒素吸着等温線から求められる。

【0018】

本発明における多孔質物質の製造方法は、特に限定されないが、例えば、無機原料を有機原料と混合し、反応させることにより、有機物を鋳型としてそのまわりに無機物の骨格が形成された有機物と無機物の複合体を形成させた後、得られた複合体から、有機物を除去する方法が挙げられる。

【0019】

無機原料は、珪素を含有する物質であれば特に限定されない。珪素を含有する物質としては、例えば、層状珪酸塩、非層状珪酸塩等の珪酸塩を含む物質及び珪酸塩以外の珪素を含有する物質が挙げられる。層状珪酸塩としては、カネマイト (NaHSi₂O₅ · 3H

2 O)、ジ珪酸ナトリウム結晶 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)、マカタイト ($\text{NaHSi}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、アイラアイト ($\text{NaHSi}_8\text{O}_{17} \cdot \text{XH}_2\text{O}$)、マガディアイト ($\text{Na}_2\text{HSi}_{14}\text{O}_{29} \cdot \text{XH}_2\text{O}$)、ケニヤアイト ($\text{Na}_2\text{HSi}_{20}\text{O}_{41} \cdot \text{XH}_2\text{O}$) 等が挙げられ、非層状珪酸塩としては、水ガラス (珪酸ソーダ)、ガラス、無定形珪酸ナトリウム、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラメチルアンモニウム (TMA) シリケート、テトラエチルオルトシリケート等のシリコンアルコキシド等が挙げられる。また、珪酸塩以外の珪素を含有する物質としては、シリカ、シリカ酸化物、シリカー金属複合酸化物、シリカと金属酸化物等が挙げられ、例示した珪素を含有する物質は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0020】

有機原料としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性の界面活性剤、高分子ポリマー等が挙げられ、これは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0021】

陽イオン性界面活性剤としては、第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられ、これらの中では第4級アンモニウム塩が好ましい。アミン塩は、アルカリ性域では分散性が不良のため、合成条件が酸性域でのみ使用されるが、第4級アンモニウム塩は、合成条件が酸性、アルカリ性のいずれの場合にも使用することができる。

【0022】

第4級アンモニウム塩としては、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムブロミド、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベヘニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル (炭素数8~22) トリメチルアンモニウム塩が好ましい。

【0023】

陰イオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等が挙げられ、なかでも、セッケン、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩及び高級アルコールリン酸エステル塩が好ましく、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0024】

両性界面活性剤としては、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等が好ましく、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0025】

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン酸誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のエーテル型のものや、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の含窒素型の

ものが好ましく、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0026】

無機原料として、層状珪酸塩以外の珪素を含有する物質、例えば、シリカ (SiO_2) 等の酸化珪素を使用する場合は、カネマイト等の層状シリケートをまず形成し、この層間に有機物による鑄型を挿入し、鑄型が存在しない層間をシリケート分子で繋ぎ、その後有機物による鑄型を除去して細孔を形成することができる。また、水ガラス等の非層状珪酸塩を使用する場合は、鑄型の周囲にシリケートモノマーを集合させ、重合してシリカを形成し、次に鑄型を取り除いて細孔を形成することができる。

【0027】

一方、有機材料として界面活性剤を使用し、界面活性剤を鑄型として細孔を形成する場合は、鑄型としてミセルを利用することができる。また、界面活性剤のアルキル鎖長をコントロールすることにより、鑄型の径を変化させ、形成する細孔の径を制御することができる。さらに、界面活性剤と共に、トリメチルベンゼン、トリプロピルベンゼン等の比較的水性の分子を添加することにより、ミセルが膨張し、更に大きな細孔の形成が可能となる。これらの方法を利用することにより、担持させるメントールに最適な大きさの細孔が形成できる。

【0028】

無機原料と有機原料を混合する場合、適当な溶媒を用いても良い。溶媒としては、特に限定されないが、水、アルコール等が挙げられる。

【0029】

有機物と無機物の複合体から有機物を除去する方法としては、複合体を濾取し、水等により洗浄、乾燥した後、 400°C ～ 600°C で焼成する方法や、有機溶媒により抽出する方法が挙げられる。

【0030】

本発明において、多孔質物質にメントールを担持させる方法は、特に限定されないが、例えば、多孔質物質と適当な溶媒に溶解させたメントールとを混合し、さらに必要に応じて溶媒を除去し乾燥させる方法や、多孔質物質とメントールを密閉した減圧容器に入れ、メントールを昇華させると同時に多孔質物質に吸着させる方法等が挙げられる。なお、ここでいう混合とはミキサーやニーダー等の通常用いられる混合機を適宜選択し、均一に混合することを指し、混合条件は混合物の組成比及び量等によって適宜設定される。

【0031】

メントールの含有量は、特に限定されないが、食味を損なうことなく、本発明のメントール担持多孔質体による清涼感・冷涼感が効率よく奏される観点から、多孔質物質100重量部（固形物換算）に対して、0.01重量部以上が好ましく、メントールの吸着の持続性の観点から、50重量部以下が好ましい。従って、上記観点より、メントールの含有量は、多孔質物質100重量部（固形物換算）に対して、0.01～100重量部が好ましく、1～80重量部がより好ましく、20～80重量部が特に好ましい。

【0032】

さらに、本発明のメントール担持多孔質体には、清涼感・冷涼感の強さ及び持続性を向上させ、かつ水に対する分散性を向上させる観点から、乳化剤が含有されていることが好ましい。

【0033】

乳化剤としては、一般に公知の乳化剤が特に限定されることなく使用され得る。例えば、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、レシチン、酵素分解レシチン等が挙げられ、これらは単独で2種以上を混合して用いることができるが、中でもポリグリセリン脂肪酸エステルが好ましい。

【0034】

乳化剤のHLBは、分散性向上の観点から、10以上が好ましく、15～20がより好ましい。

【0035】

乳化剤の含有量は、特に限定されないが、例えば多孔質物質にメントールを担持させた組成物100重量部（固形物換算）に対して、0.01～10重量部が好ましく、1～10重量部がより好ましい。

【0036】

本発明のメントール担持多孔質体を製造する際に乳化剤を添加する時期は、特に限定されず、多孔質物質にメントールを担持させる際にメントールとともに添加してよく、また、メントールを担持させた後に添加してもよいが、乳化剤の添加による効果をより顕著に得られる観点から、メントールを担持させた後に乳化剤を添加することが好ましい。

【0037】

乳化剤の添加方法も特に限定されないが、乳化剤が液状である場合には、混練するのみでメントール担持多孔質体に配合することができる。従って、乳化剤をより均一にメントール担持多孔質体に添加する観点から、乳化剤をエタノールや水等の溶媒に分散・溶解したものを添加し、溶媒を除去する方法が好ましい。

【0038】

さらに、本発明のメントール担持多孔質体には、メントール以外に、不飽和脂肪酸、カロチノイド類、ビタミン類、色素、香辛料、それらの誘導体やそれらを含有する組成物、その他の機能性物質等の添加剤が、含有されていてもよい。

【0039】

不飽和脂肪酸としては、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸、 α -リノレン酸、 γ -リノレン酸、共役リノール酸、アラキドン酸等が挙げられる。

【0040】

カロチノイド類としては、 β -カロテン、 α -カロテン、 γ -カロチン、ルテイン、リコピン、アスタキサンチン、カンタキサンチン等が挙げられる。

【0041】

ビタミン類としては、ビタミンA、ビタミンD、ビタミンE、ビタミンK、トコトリエノール等が挙げられる。

【0042】

色素としては、ハイビスカス色素、赤キャベツ色素、ムラサキイモ色素、ブルーベリー色素等のアントシアニン色素；ベニバナ色素等のフラボノイド色素；ドナリエラ色素、ニンジン色素、パーム由来色素等のカロチノイド色素；クロレラ色素；ウコン色素；ナフトキノ系色素等が挙げられる。

【0043】

香辛料としては、カプシカム、カルダモン、ミント、ペッパー、ターメリック、クミン、セージ、パセリ、オレガノ、サフラン、ローズマリー、タイム等から抽出される香辛料が挙げられる。

【0044】

その他の機能性物質としては、レシチン、茶抽出物、ウーロン茶抽出物、紅茶抽出物、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ポリフェノール化合物、ローズマリー抽出物、 γ -テールヒドロキシトルエン、 γ -テールヒドロキシアニソール、トコフェロール、トコトリエノール、エトキシキン等の酸化防止剤、各種ミネラル類、アミノ酸類等が挙げられる。

【0045】

さらに、本発明のメントール担持多孔質体には、必要に応じてアルギン酸、 β -グルカン、酵母細胞壁、グアガム、グアガム酵素分解物等の多糖類、ゼイン、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質、デキストリン等の炭水化物、シリカ、第三リン酸カルシウム、卵殻カルシウム、乳清ミネラル、シェラック樹脂等の添加剤が適宜配合され、加工されていてもよい。

【0046】

添加剤は、メントールと同時に多孔質物質に担持させてもよく、メントールとは別に別に担持させてもよい。

【0047】

また、本発明のメントール担持多孔質体を製造する際には、必要により水分や溶剤の除去の為、スプレードライヤー、ドラムドライヤー、真空乾燥機、通風乾燥機等を用いて乾燥してもよいが、これらの中では、メントールの劣化を防止する観点から、真空乾燥機を使用することが好ましい。

【0048】

本発明のメントール担持多孔質体に残存する水分量は、特に限定されないが、組成物が良好な流動性を得るためには、15重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましい。

【0049】

本発明のメントール担持多孔質体の形態は、特に限定されるものではなく、粉末状、顆粒状、シート状、バルク状、膜状等が挙げられる。

【0050】

本発明のメントール担持多孔質体は、メントールの吸着性に優れ外部からの物理・化学的刺激により緩やかな脱着性を示す特徴をもっている。そのため、本発明のメントール担持多孔質体はメントールの清涼感・冷涼感を持続することができ、各種製品に使用することができる。

【0051】

従って、本発明の一態様として、さらに、本発明のメントール担持多孔質体を含有したメントール含有組成物を提供する。本発明のメントール含有組成物は、飲食品、医薬、化粧品、嗜好品及びトイレタリー製品からなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0052】

飲食品としては、ガム、キャンディ、打錠菓子、グミ、チョコレート、ビスケット、スナック等の菓子、アイスクリーム、シャーベット、氷菓等の冷菓、粉末飲料、清涼飲料、炭酸飲料、嗜好飲料等が挙げられるが、これらの中でも、清涼感・冷涼感の持続性に対する要求が最も強いガムに本発明のメントール担持多孔質体を含有させることにより、本発明の効果がより顕著に発揮される。

【0053】

医薬としては、貼付剤、パップ剤、プラスター剤、軟膏剤、硬膏剤、坐剤、クリーム剤、リニメント剤、ローション剤、エアゾール剤、酒精剤、ドリンク剤、トローチ剤、チュアブル錠、練歯磨、口中洗浄剤等の医薬品及び医薬部外品が挙げられる。

【0054】

化粧品としては、化粧パウダー、リップクリーム、コロン、制汗剤、整髪料等が挙げられる。

【0055】

嗜好品としては、たばこ、葉巻、喫煙パイプ等の喫煙具及びたばこ代替品等が挙げられる。

【0056】

トイレタリー製品としては、浴用剤、消臭剤、芳香剤等が挙げられる。

【0057】

本発明のメントール含有組成物は、本発明のメントール担持多孔質体を用いられる以外は、通常と同様の方法により製造することができ、本発明の所望の効果が発現されるものが得られるのであれば、メントール担持多孔質体の添加時期や添加方法については限定されない。例えば、ガムの場合は、ガムベースと本発明のメントール担持多孔質体と必要に応じてその他の副原料を合わせて混練し、成形することによって得られる。ガムベースは、例えば、弾性体、ワックス、無機質等が適宜選択して使用される。弾性体として例えば天然ゴム、天然チクル、ポリイソブチレン、酢酸ビニル樹脂、合成ゴム、合成弾性体、天然弾性体等が挙げられ、ワックスとしては、ライスワックス、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。これらは、単独であっても2種以上を混合して

用いてもよい。例えば、風船ガムタイプの製造には、酢酸ビニル樹脂が、レギュラーガムタイプの製造には、天然チクルが、ガムベースの主成分としてそれぞれ汎用されている。

【0058】

本発明のメントール含有組成物における、メントール担持多孔質体の含有量は、使用する製品及び目的に応じて適宜選択でき、特に限定されないが、例えば、ガムの場合は、本発明のメントール担持多孔質体による清涼感、冷涼感の向上、食味への影響等の観点から、ガム原料の総量100重量部に対して、0.5～20重量部が好ましく、1～5重量部がより好ましい。

【実施例】

【0059】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0060】

多孔質物質の製造例1

日本化学工業(株)製の1号珪酸ソーダ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$)50gを界面活性剤であるオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ の0.1M水溶液1000mlに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後、70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHを8.5に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mlに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより、二酸化珪素を含む多孔質物質Aを得た。

【0061】

得られた多孔質物質Aには、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質物質Aの平均細孔径は3.3nm、比表面積は941 m^2/g 、細孔容積は1.13 cm^3/g であった。

【0062】

多孔質物質の製造例2

日本化学工業(株)製の粉末珪酸ソーダ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$)を700℃で6時間、空气中で焼成し、 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の結晶を得た。得られた結晶50gをイオン交換水500mlに分散させ、25℃において3時間攪拌した後、濾過により固形分を回収して層状シリケートである湿潤カネマイト50g(乾燥物換算)を得た。このカネマイトを乾燥することなく、界面活性剤であるオレイル硫酸エステルナトリウムの0.1M溶液1000mlに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後、70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHをpH8.5に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mlに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより二酸化珪素を含む多孔質物質Bを得た。

【0063】

得られた多孔質物質Bには、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質物質Bの平均細孔径は2.9nm、比表面積は932 m^2/g 、細孔容積は1.09 cm^3/g であった。

【0064】

多孔質物質の製造例3

ポリエチレングリコール2g、イオン交換水15g及び2N塩酸60mlを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン(TEOS)4.25gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mlに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成

することにより二酸化珪素を含む多孔質物質Cを得た。

【0065】

得られた多孔質物質Cには、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質物質Cの平均細孔径は2.8 nm、比表面積は928 m²/g、細孔容積は1.02 cm³/gであった。

【0066】

多孔質物質の製造例4

N, N, N-トリメチル-1-ヘキサデシルアンモニウムクロリド29重量%溶液を水酸化物-ハロゲン化物交換樹脂に接触させて調製した水酸化セチルトリメチル (CTMA) 溶液100 gを、テトラメチルアンモニウム (TMA) シリケート (シリカ10%) 水溶液100 gに攪拌しながら混合した。遊離水約6重量%と水和結生水約4.5重量%を含み、極限粒子径が約0.02 μmの沈降性水和シリカであるハイシル (Hi Sil) 25 gを添加した。得られた混合物を90℃で1日間反応させた。得られた固体生成物を濾過して回収し、40℃で乾燥させた。次に生成物を540℃の窒素中で1時間、続いて空气中で6時間焼成することにより二酸化珪素を含む多孔質物質Dを得た。

【0067】

得られた多孔質物質Dには、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質物質Dの平均細孔径は3.9 nm、比表面積は945 m²/g、細孔容積は1.15 cm³/gであった。

【0068】

多孔質物質の製造例5

ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム2 g、イオン交換水15 g、2 N塩酸60 mlを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン (TEOS) 4.25 gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000 mlに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより二酸化珪素を含む多孔質物質Eを得た。

【0069】

得られた多孔質物質Eには、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質物質Eの平均細孔径は3.9 nm、比表面積は945 m²/g、細孔容積は1.15 cm³/gであった。

【0070】

実施例1

エタノール200 gに溶解させた天然L-メントール14 gを、多孔質物質A 20 gに添加・混合した後、ホモミキサーを用いて40℃で30分間攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターにて溶媒 (エタノール) を濃縮除去し、メントール担持多孔質体34 g (水分量: 2重量%) を得た。

【0071】

実施例2~5

多孔質物質Aの代わりに、多孔質物質B、C、D又はE 20 gを使用した以外は、実施例1と同様にして、メントール担持多孔質体を得た。

【0072】

実施例6

天然L-メントール30 gを多孔質物質A 70 gと混合した後、密閉容器に入れ、40℃で1週間減圧下で放置し、昇華したメントールを二酸化珪素を含む多孔質物質に吸着させて、メントール担持多孔質体100 gを得た。

【0073】

実施例7

エタノール10 gに、乳化剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル (サンソフトAZ-18G; 太陽化学株式会社製、HLB=18) 1 gを溶解させた溶液を、実施例1で得ら

れたメントール担持多孔質体 20 g に添加・混合した後、ロータリーエバポレーターにて溶媒（エタノール）を濃縮除去し、メントール担持多孔質体 20 g を得た。

【0074】

比較例 1

水 66.2 g に β -サイクロデキストリン（セルデックス N；日本食品化工株式会社製）5 g を攪拌溶解し、50℃の温度で天然 L-メントール 10 g を添加し、1000 r/min で 5 分間ホモジナイズしてエマルジョンを得た。得られたエマルジョンを送風温度 130～140℃、排風温度 60～70℃の条件で噴霧乾燥し、メントール担持多孔質体 12 g 得た。

【0075】

比較例 2

水の使用量を 60 g に変更し、 β -サイクロデキストリンの代わりに分岐サイクロデキストリン（イソエリート P；塩水港精糖株式会社製）40 g を使用した以外は、比較例 1 と同様にしてメントール担持多孔質体 40 g を得た。

【0076】

実施例 A1～A7、比較例 A1、A2

天然チクル 20 g、粉糖 66.2 g 及び水飴 12 g に、各実施例又は比較例で得られたメントール担持多孔質体 1 g を添加混合し、常法に従って高剪断型ミキサーにて約 50℃で混合し、冷却後ロールを用いて圧展成形し、1枚 3 g のチューインガムを調製した。

【0077】

得られた各チューインガムの呈味の強さを、パネラー 30 名（男 15 名、女 15 名）により評価した。

【0078】

噛み始めから 1 分毎に、呈味の強いものから 10～1 の 10 段階で評価し、30 名の平均値を算出した。結果を表 1 に示す。

【0079】

【表 1】

ガ ム	メントール組成物	1 分後	2 分後	3 分後	4 分後	5 分後
実施例 A 1	実施例 1	8.3	8.0	7.5	7.3	6.6
実施例 A 2	実施例 2	8.3	7.6	7.3	6.9	6.3
実施例 A 3	実施例 3	8.0	7.7	7.0	6.8	5.9
実施例 A 4	実施例 4	8.3	7.9	7.4	7.2	6.6
実施例 A 5	実施例 5	8.0	7.8	7.1	6.9	6.1
実施例 A 6	実施例 6	8.1	7.9	7.4	7.0	6.5
実施例 A 7	実施例 7	8.4	8.4	8.3	8.0	7.6
比較例 A 1	比較例 1	9.5	8.3	5.5	4.8	2.8
比較例 A 2	比較例 2	9.8	8.5	4.9	4.5	2.9

【0080】

以上の結果から、比較例のメントール担持多孔質体を使用したものに比べ、実施例のメントール担持多孔質体を使用したチューインガムは、咀嚼を長時間続けても、呈味が持続されることが分かる。

【0081】

実施例 B1～B7、比較例 B1、B2

水 96 g、ゲル化剤製剤（サンカラ# 2122；太陽化学株式会社製）2 g に、各実施例又は比較例で得られたメントール担持多孔質体 2 g を混合し、85℃で5分間攪拌しながら加熱した。成形した後冷却し、100 g の貼付剤を得た。

【0082】

各貼付剤の清涼感・冷涼感の持続性を、パネラー 30 名（男 15 名、女 15 名）により評価した。

【0083】

貼付剤を縦 3 cm、横 3 cm の正方形に切断したものをパネラーの上腕部に貼付し、貼付後から 10 分毎に清涼感・冷涼感の強いものから 10～1 の 10 段階で評価し、30 名の平均値を算出した。結果を表 2 に示す。

【0084】

【表 2】

貼付剤	メントール組成物	10分後	20分後	30分後	40分後
実施例 B 1	実施例 1	8.3	8.0	7.8	7.3
実施例 B 2	実施例 2	8.2	7.9	7.9	7.1
実施例 B 3	実施例 3	8.0	7.7	7.5	6.9
実施例 B 4	実施例 4	8.3	7.9	7.4	7.2
実施例 B 5	実施例 5	8.0	7.8	7.1	6.9
実施例 B 6	実施例 6	7.9	7.6	7.9	7.2
実施例 B 7	実施例 7	8.4	8.3	8.3	8.2
比較例 B 1	比較例 1	9.5	8.3	5.4	4.8
比較例 B 2	比較例 2	9.8	8.5	5.0	4.5

【0085】

以上の結果から、比較例のメントール担持多孔質体を使用したものに比べ、実施例のメントール担持多孔質体を使用した貼付剤は、人体に貼付後、長期間清涼感・冷涼感が持続されることが分かる。

【0086】

実施例 C 1～C 7

固形パラフィン 10.0 g、ヒマシ油 20.4 g、ラノリン 14.0 g、ミツロウ 5.0 g、キャンデリラロウ 12.0 g、カルナウバロウ 7.0 g、2-エチルヘキサン酸セチル 18.0 g 及びミリスチン酸イソプロピル 12.0 g を溶解後、各実施例で得られたメントール担持多孔質体 1 g を添加混合し、型に流し込み冷却して 99.4 g のリップクリームを得た。

【0087】

実施例 D 1～D 7、比較例 D 1、D 2

各実施例又は比較例で得られたメントール担持多孔質体 5 g に β -カロテン色素を添加し、造粒して粉末とし、赤色の消臭芳香剤 5 g を得た。

【0088】

各消臭芳香剤を、室温下で 1 週間、2 週間、1 ヶ月間及び 3 ヶ月間放置した後のメントールの飛散率 (%) を下記式により算出した。結果を表 3 に示す。

【0089】

飛散率 (%) = (測定前の消臭芳香剤の重量 - 一定期間放置後の消臭芳香剤) / 測定前の消臭芳香剤の重量 $\times 100$

【0090】

【表3】

消臭芳香剤	メントール組成物	1週間後	2週間後	1ヶ月後	3ヶ月後
実施例D1	実施例1	1.2	1.8	3.1	5.1
実施例D2	実施例2	1.5	2.3	3.5	5.9
実施例D3	実施例3	1.8	2.9	3.7	6.3
実施例D4	実施例4	1.6	2.2	3.0	5.0
実施例D5	実施例5	1.8	2.0	3.7	5.3
実施例D6	実施例6	1.9	1.5	3.4	5.2
実施例D7	実施例7	1.1	1.3	1.6	3.3
比較例D1	比較例1	10.5	21.8	30.1	32.5
比較例D2	比較例2	11.3	23.3	29.9	33.1

【0091】

以上の結果から、比較例のメントール担持多孔質体を使用したものに比べ、実施例のメントール担持多孔質体を使用した消臭芳香剤は、メントールの飛散が少なく、徐放性に優れていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0092】

本発明のメントール担持多孔質体は、清涼感・冷涼感の強さ及び持続性に優れており、飲食品、医薬、化粧品、嗜好品、トイレタリー製品等の各種製品に好適に用いられるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 清涼感・冷涼感の強さ及び持続性に優れたメントール担持多孔質体及び該多孔質体を含有したメントール含有組成物を提供すること。

【解決手段】 平均細孔径が 0.8 ～ 20 nm の細孔を有する、二酸化珪素を含む多孔質物質にメントールが担持されてなるメントール担持多孔質体、及び該メントール担持多孔質体を含有したメントール含有組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 2 0 4 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 0 4 1 8 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号
氏 名 太陽化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.